

共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料研究进展

曲慕格 张思航 胡 斐 游瑶瑶 陈 胜 顾迎春*

(四川大学轻工科学与工程学院,成都 610065)

摘 要 以纳米纤维素为基体材料、共轭导电高分子为功能材料,制备的共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料兼具共轭导电高分子良好的导电性能以及纳米纤维素易改性、易成膜、可降解等优良特性,由此而拓宽了二者的开发与应用范围,并促进了导电高分子复合材料的发展。综述了几种典型的共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料的研究进展,介绍了聚苯胺/纳米纤维素复合材料、聚吡咯/纳米纤维素复合材料和聚噻吩/纳米纤维素复合材料的制备及应用。

关键词 共轭导电高分子,聚苯胺,聚吡咯,聚噻吩,纳米纤维素

Research progress of conjugated CP/NC composite

Qu Muge Zhang Sihang Hu Fei You Yaoyao Chen Sheng Gu Yingchun

(College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The conjugated conductive polymer/nanocellulose composite material (CP/NC) prepared by nanocellulose as a matrix material and conjugated conductive macromolecule as a functional material can combine the good conductive properties of conjugated conductive macromolecule with the excellent characteristics of nanocellulose, such as easy modification, excellent film-forming properties and good biodegradable properties. These advantages expand the development and application ranges of NC and CP, and promote the development of conductive polymer composites. The research progress of the typical CP/NC was reviewed. The preparation and application of polyaniline/NC composite, polypyrrole/NC, and polythiophene/NC composites were introduced detailly.

Key words conjugated conductive polymer, polyaniline, polypyrrole, polythiophene, nanocellulose

纤维素作为自然界中分布最广、储量最大的天然高分子材料,一直备受关注^[1]。纤维素来源广泛,是构成植物细胞壁的基础物质。棉花、木材、禾草类植物等均含有丰富的纤维素成分,其中,棉花的纤维素含量接近 90%,是天然的纯度最高的纤维素来源^[2]。纤维素还具有易于化学改性、可再生降解、生物相容性好等优良特性,对其应用进行研究成为近年来的热点^[3]。然而,纤维素也存在一些不可忽视的缺点,如溶解性差、热稳定性差、不耐腐蚀等,这些缺点限制了其在某些领域的应用^[4]。随着纳米科技的发展,采用物理机械法、化学法、生物合成法等可获得纳米级纤维素材料,使纤维素的力学性能、水溶性能、光学性能等得到提高^[5-6]。近年来,纳米纤维素(NC)的研究与应用发展迅速,除了传统造纸业、纺织业以外,其在食品、医疗、电子、复合材料等领域均得到广泛研究与应用^[7-11]。

共轭导电高分子是具有共轭 π -键的高分子,经化学或电化学掺杂后可由绝缘体转变为导体或半导体^[12]。自 1977 年 Shirakawa 等^[13]发现掺杂聚乙炔(PA)表现出类似金属的导电性以来,高分子化合物曾一度被认为是绝缘材料的传统观念被打破。随后,科研工作者对共轭导电高分子进行了广泛研究,其种类、性能与应用范围被逐渐开发与拓宽^[14-16]。共轭导电高分子既具有金属良好的导电性,又具有有机高分子材料的柔韧机械性和可再加工性,这一特性使其相关研究在电子工业、信息工程、国防工程及其新技术的开发方面具有重要的意义^[17-20]。

将 NC 与共轭导电高分子进行复合,可以制备结合二者优势与功能且性能独特的复合材料^[21-23]。笔者综述了共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料的研究进展,主要阐述以聚苯胺(PANI)/NC、聚吡咯(PPy)/NC 及聚噻吩(PTh)/NC 为代表的复合材

基金项目:四川省科技计划项目(2017GZ0429);四川大学省级大学生创新创业训练计划项目(201710611330)

作者简介:曲慕格(1996-),女,本科生,研究方向为功能高分子材料。

联系人:顾迎春(1969-),女,博士,副教授,研究方向为纳米纤维材料。

料的制备及应用。

1 纤维素基导电高分子复合材料的制备

1.1 PANI/NC 复合材料的制备

PANI 是研究最为广泛的共轭导电高分子材料之一,具有原料易得、价格便宜、合成工艺简单、化学及环境稳定性好、耐高温、抗氧化性强以及无毒等优点,广泛应用于电磁屏蔽材料、金属防腐材料、传感器、电池和超级电容器等^[24-25]。但 PANI 也存在成膜性能不佳、溶解性差、力学性能不佳等缺点,一定程度上限制了其加工应用^[26]。因此,目前的研究重点是改善 PANI 的成膜性能、溶解性能,提高其力学性能。

PANI 在常温下是一种不规则的粉末状固体,用其制备的自支撑膜力学性能较差,PANI 与 NC 复合后,成膜性能得到有效改善。陈鹏^[27]通过化学预处理与超声处理相结合的方法制得三维网状结构的纤维素纳米纤维(CNF),然后利用原位聚合法,在 CNF 表面生成 PANI 导电聚合物,在赋予 CNF 导电性能的同时,克服了 PANI 自身难以成膜和不易加工等缺点。以细菌纤维素纳米纤维(BC)为模板,通过原位聚合或复合也可制备出高导电率、高电容、绿色环保、机械性能良好的 PANI/BC 导电复合材料。Wang 等^[21]以 HCl 为掺杂酸、过硫酸铵为氧化剂制备出电导率高、比电容大、均匀且形貌可控的 PANI/BC 导电复合材料,通过系统研究得到最佳反应条件:BC 与苯胺质量比为 0.1,氧化剂与苯胺摩尔比为 1.0,掺杂剂与苯胺摩尔比为 1.2,反应温度为 0℃,反应时间为 4h,反应体系为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/H₂O(两者体积比为 1:2)。在此条件下,制备的 PANI/BC 复合材料电导率最高可达 5.1S/cm,电流密度为 0.2A/g 时,复合材料比电容高达 273F/g。将 PANI、NC 和石墨烯进行三元复合,同样可以改善 PANI 成膜性不佳等缺陷,并提高其电学性能。陈梓润等^[28]采用剑麻纳米纤维素、PANI、石墨烯制备的三元复合柔性导电薄膜可以随意折叠和弯曲,并可用于制备超级电容器。

1.2 PPy/NC 复合材料的制备

PPy 也是一种具有代表性的共轭导电高分子材料,具有制备简便、导电率高、易于掺杂、环境稳定性好及无毒等特性^[29],广泛应用于电极材料、金属防腐材料、电磁屏蔽、传感器及其他生物技术领域^[30-32]。与 PANI 类似,PPy 的可加工性差、膜强度不高且具有脆性。为解决上述问题,研究人员不断

寻找适宜的基体材料与 PPy 复合制备各种改性导电复合材料,使其既拥有共轭导电高分子的优异特性,同时还具有基体材料的优点^[33]。

Müller 等^[34]以 BC 为基体,通过原位化学聚合制备出 PPy/BC 复合纳米纤维材料及复合薄膜,PPy 在 BC 表面形成了连续的导电聚合物壳层,制备的 PPy/BC 复合薄膜电阻率从 $9.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $0.33 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Bober 等^[35]通过一步原位聚合法制备出 CNF/PPy-Ag 复合材料。研究表明,将 CNF 与 PPy 复合可有效地改善 PPy 的成膜性能,并使其具有良好的机械性能和电学性能。韩景泉等^[36]制备出具有高柔韧性的纤维素纳米纤维-聚吡咯/天然橡胶(CNF-PPy/NR)柔性导电复合材料。结果表明,CNF 的引入可显著提高复合材料的力学性能和导电性能,复合材料的电阻明显降低、电容增大并具有良好的电容稳定性及充放电稳定性。尽管有关 PPy/NC 复合材料的研究成果还有很多^[37-38],但国内外研究者依旧在不断探索。

1.3 PTh/NC 复合材料的制备

PTh 及其衍生物是具有共轭结构的导电高分子材料,广泛应用于电极材料、电致变色材料、电磁屏蔽材料等领域,具有广阔的发展前景^[39-40]。与 PANI、PPy 相比,有关 PTh 与 NC 复合的文献较少。PTh/NC 复合材料结合了基体材料 NC 与 PPy 的优质特性,其中最具代表性的聚噻吩衍生物——聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)具有化学稳定性好、易于合成、环境相容性好及单体成本较低等优点。但采用化学氧化法制备的 PEDOT 常常会成为黑色过氧化或者聚合不完全的产品,而且其导电性、溶解性及成膜性都很差^[41]。为解决此问题,研究者选择在 PEDOT 中引入另一种功能性材料,通过合成复合材料来改善其加工性能和成膜性能。

张思航等^[42]采用原位化学氧化法使 PEDOT 均匀地包覆在 NC 表面形成三维纳米纤维网状结构,制备出 NC/PEDOT 纳米复合薄膜。结果表明该复合薄膜具有优异的电致变色性能。Müller 等^[23]采用同样的方法制备出 PEDOT/BC 复合薄膜,有效地改善了 PEDOT 的力学性能,复合薄膜的强度可达 70MPa 左右,电导率可达 1.5S/cm。

2 共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料的应用

2.1 在超级电容器中的应用

超级电容器是介于传统电容器与充电电池之间

的一种新型的电化学储能器件,通过电极与电解质之间形成的双层界面来存储能量,具有功率密度高、使用寿命长、能量密度相当等特点。共轭导电聚合物/纳米纤维素复合材料在柔性超级电容器电极材料方面的应用备受关注^[43]。

林东瀚等^[44]以 NC、还原氧化石墨烯(RGO)和 PANI 为原料,利用冷冻干燥技术制备出多孔性 NC 复合气凝胶电极材料,再以聚乙烯醇/硫酸(PVA/H₂SO₄)为电解质制备了 NC 复合气凝胶超级电容器。结果表明,电流密度为 0.5A/g 时,超级电容器的比电容最高,为 402F/g,其电化学性能几乎不受弯曲程度的影响。Peng 等^[43]将 PPy 和硫化镍沉积在 BC 膜表面,制备了三元复合柔性电极材料,用柔性电极材料制备的超级电容器在电流密度为 0.8mA/cm² 时,比电容最高可达 713F/g,能量密度高达 239.0Wh/kg。吴谦^[45]以纤维素纳米晶(CNC)为模板,采用原位化学氧化聚合法分别制备出 PPy/CNC 复合材料和苯胺吡咯共聚物/纤维素纳米晶复合材料。将 2 种复合材料分别制成超级电容器的电极,以硫酸钠(Na₂SO₄)为电解液进行电化学性能测试。结果表明,当 PPy 与 CNC 质量比为 2:1 时,PPy/CNC 复合电极的比电容最高,达 462F/g;当苯胺吡咯共聚物与 CNC 复合材料质量比为 3:1 时,苯胺吡咯共聚物/纤维素纳米晶复合电极的比电容最高可达 488F/g。

2.2 在电致变色材料中的应用

电致变色是指材料在交替的高低外电场或正负外电场的作用下,通过注入或抽取电荷(离子或电子),从而在低透射率的着色状态和高透射率的消色状态之间产生可逆变化的特殊现象,在外观性能上则表现为颜色和透明度的可逆变化^[46]。在电致变色材料中研究最多、应用最广、涉及范围最宽的导电高分子材料是 PANI 和 PEDOT。

Zhang 等^[47]将 PANI 与 NC 复合制备的电致变色薄膜的变色性能明显优于用同样方法制备的纯 PANI 薄膜。结果表明,以 NC 为模板制备的 NC/PANI 复合材料是具有核壳结构的纳米棒,制备的薄膜具有明显的多孔结构,能够提升 PANI 的电化学性能和电致变色性能。Zhang 等^[48]采用化学氧化聚合法制备的 NC/PEDOT 纳米复合材料,具有良好的电致变色性能,当复合材料中 NC 质量分数为 60% 时,复合材料电致变色性能最好,对比度为 24.4%,响应时间为 1s,着色效率为 51.8cm²/C。

2.3 在传感器中的应用

传感器通常被定义为能感受规定的被测量件并按照一定的规律(数学函数法则)转换成可用信号的器件或装置。传感器分为物理传感器、化学传感器和生物传感器,其应用十分广泛。将共轭导电高分子与 NC 复合制备的复合材料性能优异,可用于传感器件^[49-50]。

基于层层自组装原理,Xu 等^[51]将羧基化纳晶纤维素(CNCC)与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)自组装到玻碳电极表面,得到均匀的聚电解质复合膜(CNCC/PDDA)_n,然后采用电化学法在复合膜表面修饰导电聚合物 PEDOT,制备出纳米导电复合膜 PEDOT/(CNCC/PDDA)_n。测试结果表明,复合材料性能稳定,对亚硝酸根具有良好的电催化活性,可以作为亚硝酸根电化学传感器。采用计时电流法,在电压为 0.8V 条件下对亚硝酸根进行定量检测,检测范围为 0.2μmol/L~1.75mmol/L,最低检测限可达 57.3nmol/L。万其进等^[52]以 PANI 和醋酸纤维素(CA)为原料,通过静电纺丝法制备出 PANI/CA 纳米纤维薄膜,并用其修饰 PANI/CA/Pt 电极,用 PANI/CA/Pt 电极制备出葡萄糖氧化酶/聚苯胺/醋酸纤维素(GOx/PANI/CA/Pt)传感器。测试结果表明,该传感器对葡萄糖具有良好的响应,有望制成物美价廉的生物传感器。

2.4 在吸附材料中的应用

NC 具有比表面积大、孔隙率高、吸水性强和反应活性高等特性^[53],近年来成为吸附材料领域的研究热点。导电高分子中 PANI、PPy 均含有含氮官能团,所以聚合物本体的吸附选择性一致,再加上掺杂机制使 PANI 和 PPy 可以根据阴离子的变化而获得不同的离子交换性能,同时 PANI 和 PPy 又具有合成方便、价格低廉、性质稳定等特性,因此可作为理想的吸附剂材料^[54]。将 NC 与导电高分子复合,可制备兼具大比表面积、高吸附性等特性的吸附材料^[55]。

Jain 等^[56]制备的聚苯胺/纳米纤维素(PANI-NCC)复合物被用于废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)离子的吸附研究。研究表明,0.5g PANI-NCC 在 1L 质量浓度为 25mg/L 的铬离子溶液中,吸附量能达到 50mg/g 左右。除了吸附重金属离子,共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料还能吸附偶氮类染料,可作为处理印染废水的低成本、绿色环保的吸附材料。杜琳琳等^[57]以剑麻纤维素纳米纤维(CNF)和吡咯为原料,通过原位化学氧化法制备出 PPy/

CNF 复合材料。研究结果表明,PPy/CNF 复合材料在溶液中对偶氮类有机阴离子染料甲基橙(MO)具有吸附效果,当吡咯单体质量浓度为 6.0g/L 时,复合材料对 MO 的吸附量最大,达到 335.1mg/g。

2.5 其他应用

以 NC 作为基体材料或骨架支撑材料、共轭导电高分子为功能性材料制备的共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料,除了可以应用于超级电容器、电致变色材料、传感器、吸附材料等领域,还能够作为能源材料^[58]、电磁屏蔽材料^[59]、光催化材料^[60]等。

3 结语

共轭导电高分子/纳米纤维素复合材料作为一种新型的功能纳米材料,兼具 NC 与共轭导电高分子的优质特性。随着研究的不断深入,此类复合材料在电极材料、吸附材料和能源材料中的应用将会越来越广泛。共轭导电高分子与 NC 之间的作用机理、复合方式、复合材料的形貌控制等仍然是今后研究的重点和热点。

参考文献

- [1] Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer[J]. *Biore-sources*, 2008, 3(4): 1403-1418.
- [2] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. *化工学报*, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [3] Tg V D V, Sheikhi A. Hairly cellulose nanocrystalloids; a novel class of nanocellulose[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15101.
- [4] Luo X, Zhang L. New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system [J]. *Food Research International*, 2013, 52(1): 387-400.
- [5] 黄彪, 卢麒麟, 唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. *林业科技开发*, 2016, 1(5): 1-9.
- [6] 张思航, 罗星谕, 付润芳, 等. 溶胀超声法纳米纤维素的制备与表征研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 244-246.
- [7] Andrade D R, Mendonça M H, Helm C V, et al. Assessment of nano cellulose from peach palm residue as potential food additive; part II: preliminary studies[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2015, 52(9): 5641-5650.
- [8] Qing W, Wang Y, Wang Y, et al. The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 404-409.
- [9] Song Y, Jiang Y, Shi L, et al. Solution-processed assembly of ultrathin transparent conductive cellulose nanopaper embedding AgNWs[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(32): 13694-13701.
- [10] 白盼星, 邓子悦, 王师霞, 等. 纳米纤维素晶体的制备及其对聚乙烯醇薄膜的增强性能研究[J]. *塑料工业*, 2015, 43(12): 37-40.
- [11] 曲萍, 周益同, 张小丽, 等. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的性能研究[J]. *现代化工*, 2011, 31(S1): 221-224.
- [12] 万梅香. 导电高分子[J]. *高分子通报*, 1999(3): 47-53.
- [13] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers; halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1977, 16(16): 578-580.
- [14] Dhawan S K, Singh N, Venkatachalam S. Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 129(3): 261-267.
- [15] Jin C, Yang F. Ion transport and conformational relaxation of a polypyrrole film in aqueous solutions[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2006, 114(2): 737-739.
- [16] Samseya J, Srinivasan R, Chang Y T, et al. Fabrication and characterisation of high performance polypyrrole modified microarray sensor for ascorbic acid determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 793(5): 11-18.
- [17] Liao Y, Zhang C, Zhang Y, et al. Carbon nanotube/polyaniline composite nanofibers: facile synthesis and chemosensors[J]. *Nano Letters*, 2016, 11(11): 954-959.
- [18] Kim S H, Jang S H, Byun S W, et al. Electrical properties and EMI shielding characteristics of polypyrrole-nylon 6 composite fabrics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 87(12): 1969-1974.
- [19] Uygun Z O, Dilgin Y. A novel impedimetric sensor based on molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode for trace level determination of chlorpyrifos[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 188(11): 78-84.
- [20] Liu K, Hu Z, Xue R, et al. Electropolymerization of high stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in ionic liquids and its potential applications in electrochemical capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(2): 858-862.
- [21] Wang H, Zhu E, Yang J, et al. Bacterial cellulose nanofiber-supported polyaniline nanocomposites with flake-shaped morphology as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(24): 13013-13019.
- [22] Wang Z, Tammela P, Zhang P, et al. Freestanding nanocellulose-composite fibre reinforced 3D polypyrrole electrodes for energy storage applications [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13068-13075.
- [23] Müller D, Cercená R, Aguayo A J G, et al. Flexible PEDOT-nanocellulose composites produced by in situ oxidative polymerization for passive components in frequency filters[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27(8): 8062-8067.
- [24] Huang H Y, Huang T C, Yeh T C, et al. Advanced anticorrosive materials prepared from amine-capped aniline trimer-based electroactive polyimide-clay nanocomposite materials with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties[J]. *Polymer*, 2011, 52(11): 2391-2400.
- [25] Nyholm L, Nyström G, Mihranyan A, et al. Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(33): 3751-3769.
- [26] 项草. 细菌纤维素/聚苯胺纳米复合膜的制备与性能研究[D].

- 上海:东华大学,2014.
- [27] 陈鹏.基于纤维素纳米纤维的聚苯胺导电复合物的制备[D].哈尔滨:东北林业大学,2013.
- [28] 陈梓润,韦春,龚永洋,等.石墨烯的种类对剑麻纳米纤维素/石墨烯/聚苯胺复合材料电化学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2017,33(7):76-80.
- [29] González-Pérez J A, González-Vila F J, Almendros G, et al. The effect of fire on soil organic matter-a review[J]. *Environment International*, 2004, 30(6): 855-870.
- [30] Mi H, Zhang X, Ye X, et al. Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 403-409.
- [31] Le H N T, Garcia B, Deslouis C, et al. Corrosion protection and conducting polymers; polypyrrole films on iron[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(26/27): 4259-4272.
- [32] Saidman S B. The potentiometric response of polypyrrole electrosynthesised in alkaline media[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(3): 433-437.
- [33] 尚秀丽,邢梅霞,董佩,等.聚吡咯/醋酸纤维素导电塑料薄膜的合成及电学性能研究[J].兰州石化职业技术学院学报, 2013, 13(3): 4-6.
- [34] Müller D, Rambo C R, Recouvreur D O S, et al. Chemical in situ, polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(1/2): 106-111.
- [35] Bober P, Liu J, Mikkonen K S, et al. Biocomposites of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(10): 3655-3663.
- [36] 韩景泉,王绍霖,岳一莹,等.纳米纤维素-聚吡咯/天然橡胶柔性导电弹性体的制备与性能[J].复合材料学报, 2018, 35(10): 2612-2623.
- [37] 谢雨辰,秦宗益,李俊.聚吡咯纤维素纳米晶复合导电材料的制备及其性能表征[J].纺织学报, 2013, 34(10): 15-19.
- [38] Lay M, Méndez J A, Delgadoaguiar M, et al. Strong and electrically conductive nanopaper from cellulose nanofibers and polypyrrole[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 152: 61-369.
- [39] Bhat D K, Kumar M S. N and p doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrode materials for symmetric redox supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(19): 8158-8162.
- [40] 金珊珊,陈宏书,王结良,等.聚噻吩类电致变色材料的研究进展[J].高分子通报, 2014(3): 65-74.
- [41] Corradi R, Armes S P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 84(1/2/3): 453-454.
- [42] 张思航,何永锋,付润芳,等.纳米纤维素/聚3,4-乙撑二氧噻吩复合薄膜的制备及电致变色性能[J].高等学校化学学报, 2017, 38(6): 1090-1098.
- [43] Peng S, Fan L, Wei C, et al. Polypyrrole/nickel sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes for flexible supercapacitor electrodes[J]. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2639-2651.
- [44] 林东瀚,陈港,方志强.纳米纤维素复合气凝胶超级电容器的制备与性能[J].造纸科学与技术, 2017(1): 28-35.
- [45] 吴谦.导电聚合物/纤维素纳米晶复合材料的制备与性能[D].上海:东华大学,2015.
- [46] 董子尧,李昕.电致变色材料、器件及应用研究进展[J].材料导报, 2012, 26(13): 50-57.
- [47] Zhang S, Sun G, He Y, et al. Preparation, characterization and electrochromic properties of nanocellulose-based polyaniline nanocomposite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16426-16434.
- [48] Zhang S, Fu R, Wang S, et al. Novel nanocellulose/conducting polymer composite nanorod films with improved electrochromic performances[J]. *Materials Letters*, 2017, 202: 27-130.
- [49] Qin Y, Howlader M M R, Deen M J, et al. Polymer integration for packaging of implantable sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 202(10): 758-778.
- [50] Deng H, Lin L, Ji M, et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 627-655.
- [51] Xu G, Liang S, Fan J, et al. Amperometric sensing of nitrite using a glassy carbon electrode modified with a multilayer consisting of carboxylated nanocrystalline cellulose and poly(diallyldimethyl ammonium) ions in a PEDOT host[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(6): 2031-2037.
- [52] 万其进,舒好,尚艳利,等.静电纺丝法制备聚苯胺/醋酸纤维素膜修饰电极[J].武汉工程大学学报, 2013, 35(4): 21-25.
- [53] Kumar V, Elfving A, Koivula H, et al. Roll-to-roll processed cellulose nanofiber coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(12): 3603-3613.
- [54] Bhaumik M, Mccrindle R, Maity A. Efficient removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(28): 506-515.
- [55] 李仁杰.含氮导电聚合物复合吸附材料去除水中 Hg(II)、Cr(VI)和 Pb(II)离子[D].大连:大连理工大学,2016.
- [56] Jain P, Varshney S, Srivastava S. Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling[J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(4): 1827-1839.
- [57] 杜琳琳,韦春,龚永洋,等.聚吡咯@剑麻纳米纤维素复合材料对甲基橙的吸附性能研究[J].化工新型材料, 2018, 46(1): 223-225.
- [58] Malti A, Edberg J, Granberg H, et al. An organic mixed ion-electron conductor for power electronics[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(2): 1-9.
- [59] 韩谨潞,李琪琪,汤廉,等.细菌纤维素基电磁功能复合膜的制备与性能研究[J].功能材料, 2015, 46(14): 14083-14087.
- [60] 李生英,魏云霞,马明广,等.聚吡咯/SnO₂/醋酸纤维素纳米复合膜的制备及其光催化合成聚甲基丙烯酸甲酯[J].应用化学, 2009, 26(4): 413-420.

收稿日期:2018-04-10

修稿日期:2019-05-25